

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-109370

(43)公開日 平成7年(1995)4月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 9/02	C FF	9268-4F		
C 08 G 18/06	NGN			
C 08 J 9/14	C FF	9268-4F		
C 09 K 3/10	D			
// (C 08 G 18/06				

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-201388	(71)出願人	000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
(22)出願日	平成6年(1994)8月3日	(72)発明者	矢田 達雄 神奈川県横浜市保土ヶ谷区西久保町59-3 -402
(31)優先権主張番号	特願平5-226696	(72)発明者	木下 英也 神奈川県横浜市戸塚区柏尾町150-7
(32)優先日	平5(1993)8月20日	(74)代理人	弁理士 小島 隆司
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

(54)【発明の名称】止水性ポリウレタンフォームの製造方法

(57)【要約】

【構成】 ポリヒドロキシル化合物、イソシアネート、発泡剤、触媒及び整泡剤を含む配合物より軟質又は半硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、整泡剤としてエポキシ変性オルガノシリコーン及びメタクリル変性オルガノシリコーンの1種又は2種以上のシリコーンを使用することを特徴とする止水性ポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

【効果】 本発明によれば、上記した特定のシリコーンを使用することにより低通気性で止水効果を有する軟質又は半硬質ポリウレタンフォームをえることができる。

Applicants: Takahiro Tanaka  
Title: Low Air-Permeability Flexible  
Polyurethane Foam Block, and...  
U.S. Serial No. not yet known  
Filed: July 23, 2003  
Exhibit 7

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリヒドロキシル化合物、イソシアネート、発泡剤、触媒及び整泡剤を含む配合物より軟質又は半硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、整泡剤としてエポキシ変性オルガノシリコーン及びメタクリル変性オルガノシリコーンの1種又は2種以上のシリコーンを使用することを特徴とする止水性ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項2】 整泡剤をポリヒドロキシル化合物100重量部に対して0.3~5重量部使用することを特徴とする請求項1に記載の止水性ポリウレタンフォームの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、低通気性で、かつ、止水性を有する軟質或いは半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、低通気で止水性のある軟質或いは半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームの製造方法としては、(1) 軟質或いは半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームにアスファルトの揮発性溶液を含浸させて乾燥する方法、(2) ポリジエン系ポリオール、ダイマー酸ポリオール及び炭素数3以上のアルキレンオキサイドを90%モル以上付加重合したポリオールの少なくとも1種と、水酸基含有オルガノシリコーンとの組み合わせにより軟質或いは半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームのシーリング材を製造する方法(特公平2-55470号公報)、(3) ポリオールとしてポリオレフィン骨格を有するポリウレタンフォームシーリング材の製造方法(特開昭63-27583号公報)、(4) 水酸基含有反応性シリコーンを用いた飽和炭化水素樹脂骨格ポリウレタンフォームシーリング剤の製造方法(特開平2-298574号公報)等が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これらの方法は、(1)については、乾燥工程でも溶剤による環境汚染とフォームの生産性や発泡後の肉痩せ現象の問題、

(2)については、フォームが高密度(40kg/m<sup>3</sup>)では外観上の問題はないが、低密度領域ではフォーム内にボイド状のピンホールが発生したり或いはクラック状になるという問題、(3)、(4)は、経済的ではないという問題がある。

【0004】 また従来、軟質或いは半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームを製造する場合には、一般的に分

子量450~8000のプロピレンオキサイドを主成分とするポリエーテル或いはポリマー・ポリオールをトリレンジイソシアネート、発泡剤、整泡剤等を使用して発泡しているが、この際選択するポリオールの種類やアミン触媒の種類或いはその量により比較的容易に低通気性のフォームを製造することは容易であるが、止水効果は期待できない。

【0005】 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、特定の整泡剤を使用することにより、特殊なポリオールあるいは特殊な添加剤を使用せずに低通気性で止水効果のあるポリウレタンフォームの製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、整泡剤としてエポキシ変性オルガノシリコーン及びメタクリル変性オルガノシリコーンから選ばれる1種又は2種以上のシリコーンを使用して、ポリヒドロキシル化合物、イソシアネート、発泡剤、触媒を含む配合物を発泡させた場合、特殊なポリオールや特殊な添加剤を使用しなくても、低通気性で止水効果のある軟質又は半硬質ポリウレタンフォームが得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0007】 従って、本発明は、ポリヒドロキシル化合物、イソシアネート、発泡剤、触媒及び整泡剤を含む配合物より軟質又は半硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、整泡剤としてエポキシ変性オルガノシリコーン及びメタクリル変性オルガノシリコーンの1種又は2種以上のシリコーンを使用することを特徴とする止水性ポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

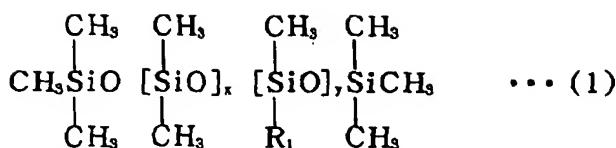
【0008】 以下、本発明につき更に詳しく説明する。

【0009】 本発明の止水性ポリウレタンフォームの製造方法は、ポリヒドロキシル化合物(ポリオール)、イソシアネート、発泡剤、触媒、整泡剤、更に必要により添加される他の添加剤よりなる配合物を用いて連続気泡性の軟質又は半硬質ポリウレタンフォームを製造する場合に、整泡剤としてエポキシ或いはメタクリルによる変性シリコーンを用いることにより、特定のポリオールを選択することなく、軟質或いは半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームを得る方法に関するものである。

【0010】 ここで、エポキシ変性シリコーンとしては、下記式(1)~(3)で示されるものが好ましい。

## 【0011】

## 【化1】

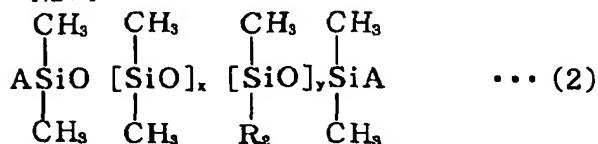


(但し、 $R_1$  は  $C_nH_{2n}O$  ( $C_2H_4O$ )、 $(C_8H_6O)_bA$ 、 $A$  は  
 $C_{n'}H_{2n'}OCH_2CHCH_2$  又は  $C_{n'}H_{2n'}CHCH_2$ 、 $x$  は 1~300、 $y$  は 1~25、  
 $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array}$

$n$  は 1~10、 $n'$  は 1~20、 $a, b$  は 1~50 であって  $a$  と  $b$  はモル比で  
 $3/1$

【0012】

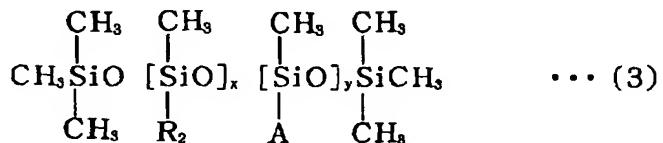
【化2】



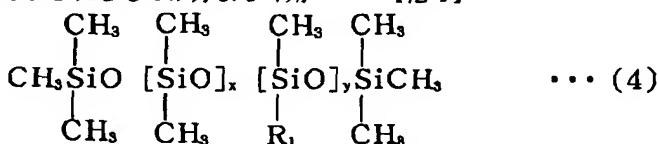
(但し、 $R_2$  は  $C_nH_{2n}O$  ( $C_2H_4O$ )、 $(C_8H_6O)_bA$ 、 $C_{n'}H_{2n'}O$  ( $C_2H_4O$ )、 $(C_8H_6O)_bA$ 、 $O$ 、 $C_{n'}H_{2n'}O$  ( $C_2H_4O$ )、 $(C_8H_6O)_bA$ 、 $O$ 、 $C_{n'}H_{2n'}O$  ( $C_2H_4O$ )、 $x, y, A$  は前記のものと同じである。)

【0013】

【化3】

(但し、 $x, y, A$  は前記のものと同じである。)

【0014】また、メタアクリル変性オルガノシリコーンとしては、下記式(4)で示されるものが好ましく用



いられる。

【0015】

【化4】

(但し、 $R_1$  は  $C_nH_{2n}O$  ( $C_2H_4O$ )、 $(C_8H_6O)_bA$ 、 $B, B$  は  $C_{n'}H_{2n'}O$  ( $CH_2=CH_2$ )、 $x$  は 1~300、 $y$  は 1~25、 $n$  は 1~10、 $n'$  は 1~20、 $a, b$  は 1~50 であって  $a$  と  $b$  はモル比で  $3/1 \sim 1/3$  であることをそれぞれ示し、その他は前記のものと同じである。)

【0016】上記シリコーン（整泡剤）の配合量は、ポリヒドロキシル化合物 100 部（重量部、以下同じ）に対し 0.3~5 部であることが好ましく、より好ましくは 0.5~2.5 部である。上記シリコーンの配合量が 0.3 部より少ないと整泡能力が下がり、外観良好なフォームが得難く、5 部より多いとフォーム中の独立気泡の割合が増加し、やはり良好なフォームが得られない場合が生じる。

【0017】本発明において、上記シリコーン（整泡剤）以外の成分としては、軟質ポリウレタンフォーム或いは半硬質ポリウレタンフォームの製造に用いる公知のものを使用し得る。

【0018】具体的には、ポリヒドロキシ化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなどが挙げられる。ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールに炭素数が 3 以上のアルキレンオキサイド、例えばプロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドもしくはこれらの混合物を付加重合したものや、スチレン、アクリロニトリルのグラフト重合したポリマーポリオール等が好ましい。

【0019】ポリエーテルポリオールの平均分子量は、450~8000、好ましくは 550~6000 であつて、平均した官能基数は 2~4.5、特に 2~4 が好ましい。

【0020】また、ポリオレフィンポリオールも好適に用いられる。このポリオレフィンポリオールに必要に応じ他のポリオールとブレンドして用いると、ポリオレフィンの撥水効果と併せ、更に高機能止水効果が得られる。

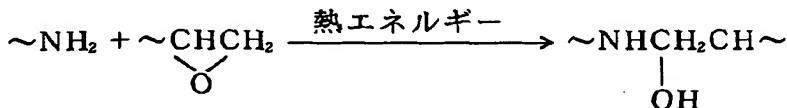
【0021】ポリエステルポリオールとしては、例えば、ポリジエン系ポリオール、ダイマー酸系ポリオール、ヒマシ油系ポリオール等のアジピン酸、フタル酸等の多価カルボン酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールから得られるものが挙げられ、これらは単独あるいは混合して用いられる。

【0022】イソシアナート化合物としては、トリエンジオシアナート、ポリメチレンポリエチレンポリジオシアナート、ヘキサメチレンジオシアナート、1,5-ナフタレンジオシアナート、キシレンジオシアナート、イソホロンジオシアナート等が用いられる。

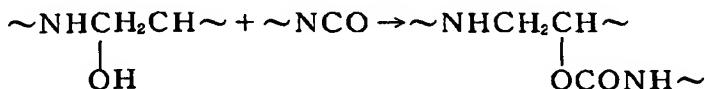
【0023】このイソシアナート化合物の配合量は、ボリヒドロキシル化合物100部に対して20~75部であることが好ましいが、特にこれに制限されるものではない。

【0024】発泡剤としては、水、メチレンクロライド等が使用されるが、これらに限定されない。

【0025】触媒としては、第3級アミン、第3級アミンの錯塩、有機スズ化合物等が使用され、例えば、トリエチレンジアミン、トリエチレンジアミンの錯塩、トリエチルアミン、ビスジメチルアミノエチルエーテルの錯



(触媒中のアミンによっても開環する)



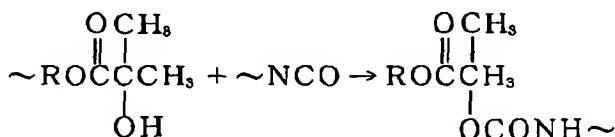
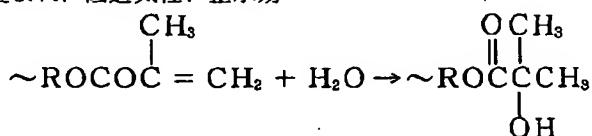
更にアロファネート結合に移行する場合もある。

【0031】また、メタクリル変性オルガノシリコンは、下記式に示すように、全体の反応過程で他の原料と反応しながら、また、整泡能力をある程度保持しながら最終的には反応して系に取り込まれ、低通気性、止水効

果をもたらす。

【0032】

【化6】



【0033】本発明において、発泡条件は適宜選定されるが、通常発泡時間（ライズタイム）で30秒~3分程

度である。

【0034】なお、反応速度は一般的にはアミン触媒で

コントロールできるが、アミン・スズ系触媒は活性が強く、微妙なコントロールは不可能である。

## 【0035】

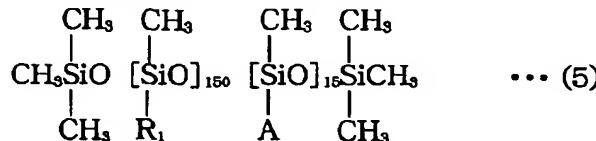
【発明の効果】本発明によれば、上記した特定のシリコーンを使用することにより低通気性で止水効果を有する軟質又は半硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。

## 【0036】

【実施例】以下実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

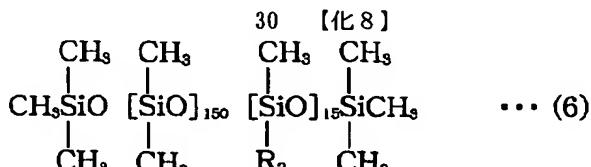
【0037】なお、この発明において、通気性とは、JIS L 1004のフラジール型によるもので、フォーム厚さを10mmとして測定した。

【0038】止水性については、図1、2に示すように、10mm厚みのフォームサンプル1をU字型に打ち抜いたもの（図2参照）を2枚のアクリル板2、2間に50%の圧縮状態で挟み、このU字体内に水3を所定高さHで入れ、水圧による漏水時間を測定することにより、評価した。なお、図中4はスペーサー、5はボルト



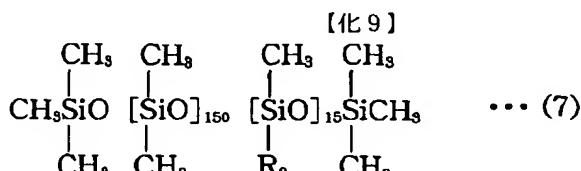
（但し、Aは $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ 、 $\text{R}_1$ は $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )<sub>a</sub> ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )<sub>b</sub> $\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $a/b$ はモル比50/50である。）

## 【0044】



（但し、 $\text{R}_2$ は $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )<sub>a</sub> ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )<sub>b</sub> $\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 、 $a/b$ はモル比50/50である。）

## 【0045】



（但し、 $\text{R}_3$ は $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ )<sub>a</sub> ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )<sub>b</sub> $\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $a/b$ はモル比50/50である。）

## 【0046】

【表1】

である。

【0039】【実施例1、2、比較例1】グリセリンにプロピレンオキサイドを付加重合した分子量3000（OH価5.6）のポリエーテルポリオール100部、トリレンジイソシアネート60.453部、水4.6部、触媒としてトリレンジアミン（33LV）0.3部とスタナスオクテート0.3部、メチレンクロライド4.0部、整泡剤として下記式（5）のエポキシ変性オルガノシリコーン1.5部を使用した配合物を発泡し、軟質ポリウレタンフォームを得た（実施例1）。

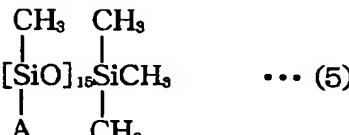
【0040】また、下記式（6）のメタクリル変性オルガノシリコーンを使用する以外は上記と同様にして軟質ポリウレタンフォームを得た（実施例2）。

【0041】比較のため、下記式（7）の末端アルキルキャップ型シリコーンを用いた以外は上記と同様にして軟質ポリウレタンフォームを得た（比較例1）。

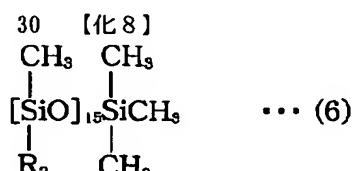
【0042】得られたポリウレタンフォームの物性を表1に示す。

## 【0043】

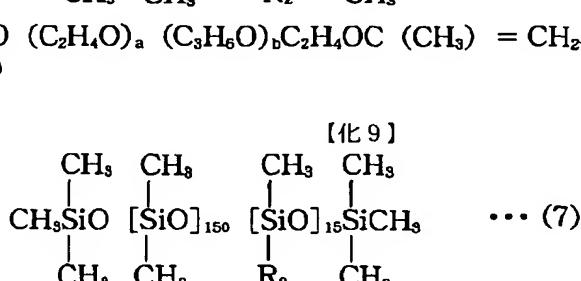
## 【化7】



## 【化8】



## 【化9】



	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	25%圧縮 硬さ	通気性	50%圧縮時の漏水時間			発泡状態
				水柱 5 m/m	水柱 35 m/m	水柱 50 m/m	
実施例 1	0.0202	10.9	16~4	24時間 以上	20時間	40分	良好
実施例 2	0.0205	11.1	15~5	24時間 以上	20時間	43分	良好
比較例 1	0.0200	11.0	75~40	すぐに 漏水	すぐに 漏水	すぐに 漏水	良好

【0047】 [実施例3, 4] 末端水酸基水添ポリイソブレンポリオール(OH値40)とダイマー酸系ポリエステルポリオール(OH値72)とを4:1の重量比でブレンドし、これの100部に対し水2.0部、TDI80を30部、触媒としてトリエチレンジアミン0.3部及びスタヌスオクテート0.5部、整泡剤として実施

例1, 2と同じエポキシ変性シリコーン(実施例3)又はメタクリル変性シリコーン(実施例4)1部を加えて得た配合物を発泡し、軟質ポリウレタンフォームを得た。その物性を表2に示す。

## 【0048】

【表2】

	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	通 气 性	50%圧縮時 の漏水時間 水柱50m/m
実 施 例 3	0.0468	1.0 以下	24時間以上
実 施 例 4	0.0480	1.0 以下	24時間以上

## 【図面の簡単な説明】

【図1】止水試験の装置を示す図である。

【図2】フォームサンプルを示す図である。

## 【符号の説明】

1 フォームサンプル

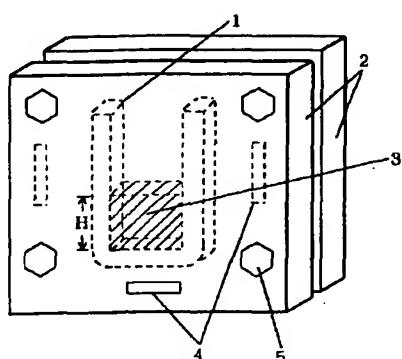
2 アクリル板

3 スペーサー

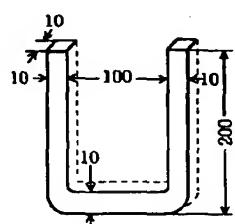
4 ボルト

5 水

【図1】



【図2】



単位: mm

## 【手続補正書】

【提出日】 平成 6 年 9 月 13 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

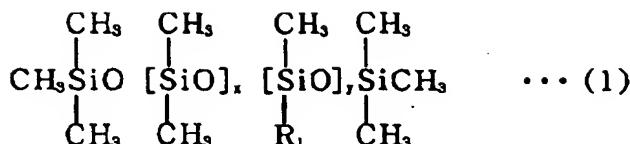
【補正対象項目名】 0 0 1 1

【補正方法】 変更

## 【補正内容】

【0 0 1 1】

【化 1】



(但し、R<sub>1</sub> は C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O (C<sub>x</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>a</sub> (C<sub>y</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>b</sub> A、A は  
 C<sub>n'</sub>H<sub>2n'</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> 又は C<sub>n'</sub>H<sub>2n'</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、x は 1~300、y は 1~25、  
 O  
 O)

n は 1~10、n' は 1~20、a,b は 1~50 であって a と b はモル比で  
 3/1~1/3 であることをそれぞれ示す。)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>C 0 8 G 101:00  
C 0 8 L 75:04

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所